Über

einige gemischte aliphatische sekundäre Amine und Derivate derselben.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

Victor Freiherrn von Lepel

aus München.

Rostock.

Carl Boldt'sche Hof-Buchdruckerei.

1897.

Referent: Herr Professor Dr. **Michaelis.**

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Meiner lieben Schwester

in Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552726_0066

Allgemeiner Teil.

Die ersten sekundären Amine wurden im Jahre 1849 von A. W. Hofmann[1] erhalten, als er Alkyl-Bromide oder Chloride einerseits auf Anilin, andererseits auf Ammoniak einwirken liess; es waren dies das Äthylphenylamin und Diäthylamin. Bei der Einwirkung von Methyljodid auf eine alkoholische Lösung von Ammoniak[2] erhielt er im Jahre 1851 die jodwasserstoffsauren Salze des Ammoniaks, Methylamins, Dimethylamins, Trimethylamins und Tetramethylammoniumjodid.

$$NH_3 + CH_3J = NH_2CH_3 . HJ.$$
$$NH_2CH_3 + CH_3J = NH(CH_3)_2 . HJ.$$
$$NH(CH_3)_2 + CH_3J = N(CH_3)_3 . HJ.$$
$$N(CH_3)_3 + CH_3J = N(CH_3)_4J.$$
$$NH_3 + HJ = NH_4J.$$

Im Jahre 1879 erhielt Ladenburg[3] Diisobutylamin, indem er Isobutylbromür auf Ammoniak in alkoholischer Lösung einwirken liess, neben den primären, tertiären und quaternären Basen.

---

[1] Ann. 73. 91.
[2] Ann. 79. 16.
[3] Ber. 12. 948.

V. Merz und K. Gasiorowski[1] gelangten im Jahre 1884 zu den Aminen durch Erhitzen der betreffenden Alkohole mit Chlorzinkammoniak auf 250—260°.

Diese Darsteller erhielten alle ein Gemisch primärer, sekundärer und tertiärer Amine neben den quaternären Ammoniumsalzen, welch letztere durch Alkalilaugen nicht zersetzt werden und daher leicht entfernt werden können. Schwieriger war die Trennung der drei Aminbasen, die auf Grund ihres verschiedenen Verhaltens gegen Oxalsäureester gelang.

Methylamin z. B. erzeugt mit demselben wesentlich:

1) Dimethyloxamid $C_2O_2(NH.CH_3)_2$, welches fest ist, neben etwas
2) Monomethyloxaminsäureester $C_2O_2(OC_2H_5)(NH.CH_3)$, welcher flüssig ist; Dimethylamin hingegen:
3) Dimethyloxaminsäureäthylester $C_2O_2(OC_2H_5)N(CH_3)_2$, welcher ebenfalls flüssig ist. Trimethylamin wirkt auf Oxalsäureester überhaupt nicht ein. Beim Erwärmen des Reaktionsproduktes auf dem Wasserbade destilliert letztere Base allein ab. Die zurückbleibenden Verbindungen werden durch Filtrieren getrennt und durch Alkali die Basen abgeschieden.

Eine weitere Trennungsart beruht auf dem Verhalten der Basen gegen Benzolsulfochlorid bei Gegenwart von Alkali, welche von Hinsberg[2] aufgefunden worden ist. Primäre Amine, z. B. Methylamin, bildet mit Benzolsulfochlorid:

Monomethylbenzolsulfamid $C_6H_5.SO_2.NHCH_3$,

welches in der im Überschuss vorhandenen Kalilauge sehr leicht löslich ist. Mit sekundären Aminen entstehen ölige oder feste Benzolsulfamide, z. B.

Dimethylbenzolsulfamid $C_6H_5.SO_2.N(CH_3)_2$,

---

[1] Ber. 17. 640.
[2] Ber. 23. 2962.

welches in Alkali und Säuren unlöslich ist, während tertiäre Amine nicht mehr angegriffen werden.

Ist die tertiäre Base mit Wasserdämpfen flüchtig, so treibt man sie mit diesen ab und trennt die zurückbleibenden Sulfamide durch Filtrieren; ist sie nicht flüchtig, so wird das Reaktionsprodukt mit Äther ausgeschüttelt und aus dem ätherischen Auszuge die tertiäre Base durch Fällung mit verdünnter Salzsäure von dem Benzolsulfamid der sekundären Base getrennt. Aus der mit Äther extrahierten alkalischen Flüssigkeit wird durch Salzsäure das Benzolsulfamid der primären Base gefällt.

Zur Abscheidung der sekundären Basen eignet sich am besten die von Geuther[1] zuerst angewandte und später von Heintz[2] näher untersuchte Methode, die Basen mit salpetriger Säure zu behandeln, wobei die primären Basen zersetzt werden und die tertiären unverändert bleiben, während die sekundären Basen die Nitrosamine liefern, welche durch konzentrierte Salzsäure wieder in das salzsaure Salz des sekundären Amins übergeführt werden.

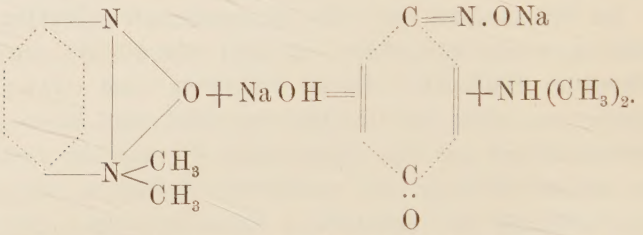
Schliesslich sei noch die Einwirkung der Ferrocyanwasserstoffsäure erwähnt[3], durch welche in der aromatischen Reihe die sekundären und tertiären Basen als Ferrocyanide gefällt werden, während in der aliphatischen Reihe nur die tertiären Amine mit Ferrocyanwasserstoffsäure verhältnismässig schwer lösliche Verbindungen geben.

Eine weitere sehr bequeme Darstellungsart der sekundären Amine beruht auf der Spaltung der Nitrosodialkylaniline mit Alkalilauge in Salze des Chinonmonoxims und dialkylierte Amine, welche von Baeyer und

---

[1] Ann. 28. 153.
[2] Ann. 38. 319.
[3] Ann. 190. 184.

Caro[1] 1874 aufgefunden worden ist und die in folgenden Sinne verläuft.



Ferner erhält man sekundäre Amine durch Reduktion des durch die Einwirkung eines primären Amines auf einen Aldehyd entstandenen Reaktionsproduktes, eine Methode, nach welcher solche Basen zuerst von O. Fischer[2] und H. Zaunschirm[3] dargestellt wurden. So wurde z. B. das Methylbenzylamin durch Reduction des aus Benzaldehyd und Methylamin erhaltenen Zwischenproductes dargestellt:

$$C_6H_5.CH{=}N.C_2H_5 + H_2 = C_6H_5.CH_2.NH.C_2H_5.$$

Auch E. Fischer hat öfters sekundäre Amine auf diesem Wege gewonnen.

Hinsberg[4] erhielt im Jahre 1891 ein gemischtes sekundäres Amin, indem er Benzolsulfonmethylamid mit Jodäthyl behandelte, wobei sich Benzolsulfonmethyläthylamid bildete, welches er dann durch Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 150° in Benzolsulfosäure und Methyläthylaminchlorhydrat spaltete.

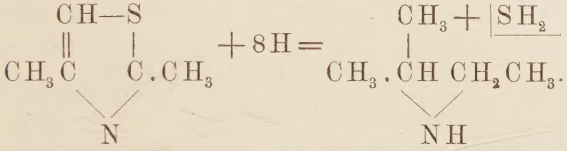
In demselben Jahre stellten Paal und Heupel[5] Isobutylpropylamin dar durch Reduktion einer alkoholischen Lösung von Propargylisobutylamin mit Natrium.

Franchimont[6] erhielt sekundäre Amine neben

[1] Ber. 7. 963 und Ber. 17. 213 und 801.
[2] Ann. 241. 328.
[3] Ann. 245. 279.
[4] Annalen 265. 181.
[5] Ber. 24. 3048.
[6] Ber. 29. R. 424.

Hydrazinen durch Reduktion der entsprechenden Nitramine mit Zinkstaub und Essigsäure, so z. B. das Methylbutylamin aus Methylbutylnitramin.

Und schliesslich geben dialkylierte Thiazole durch Reduktion ebenfalls sekundäre Amine. So erhielt A. Schuftan[1] durch Reduktion von Dimethylthiazol vermittels Natrium in alkoholischer Lösung H_2S und Äthylisopropylamin[2].



---

[1] Ber. 27. 1010.

[2] In Ber. 27. 1010 heisst es Äthylpropylamin, was wohl ein Druckfehler ist, auch in der Formel dort findet sich ein Druckfehler.

Bis jetzt bekannte gemischte sekundäre aliphatische Amine.

Formel.	S.-P.	Darsteller.
$HN<^{CH_3}_{C_2H_5}$	34—35°	Skraup u. Wiegmann Monatshefte f. Chemie 10. 107. Hinsberg Ann. 265. 181.
$HN<^{CH_3}_{C_4H_9\,(n)}$	90,5—91,5°	Franchimont B. 29. R. 424.
$HN<^{C_2H_5}_{CH(CH_3)_2}$	76°	Schuftan B. 27. 1010.
$HN<^{C_3H_7}_{CH_2CH.(CH_3)_2}$	123—125°	Paal u. Heupel B. 24. 3048.
$HN<^{CH_2CH.(CH_3)_2}_{CH_2.CH=CH_2}$	120—125°	C. Paal B. 21. 3193 Anm.
$HN<^{C_2H_5}_{CH_2.CH=CH_2}$	84—86°	Liebermann u. Paal B. 16. 525.
$HN<^{C_3H_7}_{CH_2.CH=CH_2}$	110—114°	
$HN<^{CH_2.CH(CH_3)_2}_{CH_2.CH=CH_2}$	148—153°	

Um die in der Reihe der bis jetzt bekannten gemischten aliphatischen sekundären Amine vorhandenen Lücken auszufüllen, stellte ich auf Anregung des Herrn Dr. R. Stoermer einige neue derartige Amine dar und erlaube mir, meine Resultate im Nachstehenden wiederzugeben.

Experimenteller Teil.

I. Methylpropylamin und Derivate desselben.

Zur Darstellung des Methylpropylamins ging ich von Methylpropylanilin aus, welches ich nach der Methode von Claus und Hirzel[1] aus Monomethylanilin gewann, nur mit dem Unterschied, dass ich nicht Propyljodid, sondern Propylbromid verwandte. Wegen der grösseren Reaktionsfähigkeit des letzteren währte die Zeit bis zur vollendeten Bildung des bromwasserstoffsauren Methylpropylanilins auch nicht 8 Stunden, sondern schwankte zwischen 4 und 7 Stunden. Die Ausbeute ist gut (80 % der theoretischen).

Aus dem so erhaltenen Methylpropylanilin stellte ich sodann, um zum Amin zu gelangen, das bisher unbekannte Nitrosomethylpropylanilin dar.

Darstellung von salzsaurem Nitrosomethylpropylanilin.

Während die salzsauren Salze des Nitrosodimethyl- und Nitrosodiäthylanilins schon bei Gegenwart von verdünnter Salzsäure während des allmählichen Zugebens der Natriumnitritlösung zu den Anilinen krystallinisch ausfallen, ist das

[1] Ber. 19. 2786.

salzsaure Nitrosomethylpropylanilin unter diesen Bedingungen nicht krystallinisch zu erhalten. Das Salz fällt nur aus konzentrierter Lösung aus, und zwar nur bei Gegenwart molekularer Gewichtsmengen der zur Bildung nötigen Substanzen.

Zur Darstellung verfährt man folgendermassen:

Man löst 60 g Methylpropylanilin in einem grossen Becherglase in 77,4 g 38%er Salzsäure und stellt das Glas in ein Kältegemisch. Wenn die Lösung gut abgekühlt ist, giebt man in kleinen Portionen die ebenfalls gut gekühlte, möglichst konzentrierte Lösung von 31 g käuflichem Natriumnitrit unter Umrühren zu, wobei fortwährend für gute Kühlung zu sorgen ist. Die Flüssigkeit färbt sich dabei rot und wird immer dickflüssiger.

Wenn die letzten Tropfen der Natriumnitritlösung hinzugegeben werden, erstarrt die ganze Masse plötzlich krystallinisch und nimmt eine braungrüne Farbe an.

Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5 . N . CH_3 . C_3H_7 . HCl + NaNO_2 + HCl =$$
$$C_6H_4 < \begin{matrix} N . CH_3 C_3H_7 HCl \\ NO \end{matrix} + NaCl + H_2O.$$

Um das so erhaltene salzsaure Salz vom Chlornatrium zu trennen und rein zu erhalten, löst man es in Wasser und versetzt mit Natronlauge. Hierbei scheidet sich das freie Nitrosomethylpropylanilin als dickes im auffallenden Lichte dunkelblau gefärbtes Öl ab. Man zieht nun öfters mit Äther aus, trocknet die ätherischen Auszüge über frisch geglühtem Kaliumkarbonat, filtriert später und leitet gasförmige Salzsäure in das Filtrat. Das reine salzsaure Nitrosomethylpropylanilin fällt dabei als braungrüner krystallinischer Niederschlag aus. Wird der ätherische Auszug nicht getrocknet, so fällt das Salz als dunkelolivbraunes dickes Öl aus.

Das Salz löst sich in Wasser und Alkohol und ist in konzentrierter Lösung dunkelolivbraun, in verdünnter Lösung smaragdgrün gefärbt. Aus der alkoholischen

Lösung wird es durch Äther wieder mit braungrüner Farbe gefällt. In trockenem Zustande ist das Salz gelbgrün gefärbt, ist es nicht ganz trocken, zerfliesst es an der Luft, in trockenem Zustande ist es ziemlich beständig und schmilzt bei 105° C.

Die Stickstoffbestimmung ergab:

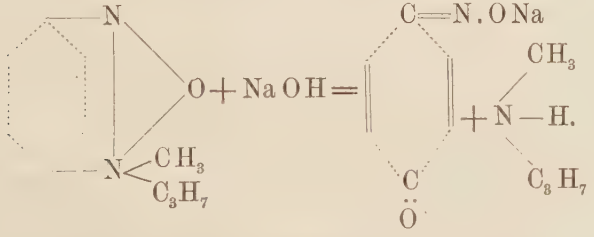
0.2305 g gaben mit Kupferoxyd verbrannt 26,7 ccm Stickstoff bei 751 mm Barometerstand und 15° C.

Berechnet:	Gefunden:
N 13,05 %.	13,40 %.

Darstellung von Methylpropylamin aus salzsaurem Nitrosomethylpropylanilin.

Zur Darstellung des Methylpropylamins wird das salzsaure Nitrosomethylpropylanilin mit Natronlauge gekocht. Dabei bildet sich zunächst die freie Nitrosobase und diese wird dann durch weiteres Natriumhydroxyd in Chinonmonoximnatrium und Methylpropylamin zerlegt. Letzteres destilliert als Gas, welches sich im Kühler wieder zu einer Flüssigkeit verdichtet, über.

Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:



Ich habe bei meinen Darstellungen verschiedene Versuche gemacht, die Ausbeute zu erhöhen, indem ich einerseits das rohe, wie das reine salzsaure Salz, andererseits die freie Base, einmal auf dem Sandbade, dann auf dem Ölbade bei verschiedenen Temperaturen mit konzentrierter Natronlauge mit und ohne Kugelaufsatz aus Glaskolben destillierte; doch erhielt ich bei allen diesen Versuchen schlechte Ausbeuten.

Die beste Ausbeute erhält man, wenn man je 60 g rohes salzsaures Salz mit 200 g Natriumhydroxyd und 2½ l Wasser in einer grossen Blechflasche über freier Flamme erhitzt, das übergehende Gas durch starke Abkühlung in einem gewundenen eisernen Doppelkühler verdichtet und in konzentrierter Salzsäure auffängt. Die von unzersetzt mit überdestilliertem Nitrosomethylpropylanilin stark braungrün gefärbte salzsaure Lösung wird eingedampft, nochmals auf die gleiche Weise destilliert, das Destillat wieder in Salzsäure aufgefangen und eingedampft. Das noch immer nicht reine Salz wird nun in einen Kolben gebracht, in Wasser gelöst und unter Kühlung mit konzentrierter Natronlauge versetzt. Hierbei scheidet sich die freie Aminbase, durch Verunreinigungen noch braun gefärbt, ab. Man nimmt sie mit Äther auf und destilliert den ätherischen Auszug zuerst auf dem Wasserbade. Mit dem Äther destilliert bereits ein Teil des Amins farblos über, der Rest bei vorsichtigem Erhitzen mit freier Flamme.

Da die Base schwer vom Äther zu trennen ist, geht man zu ihrer Darstellung am besten vom reinen salzsauren Salze aus.

Das salzsaure Salz erhält man, wenn man in die soeben erhaltene ätherische Lösung der Base trocknes Salzsäuregas einleitet, indem man den Zutritt der Luft durch ein Chlorcalciumrohr absperrt. Der Kolben wird dabei gut gekühlt, da bei der Reaktion viel Wärme entwickelt wird und sich dadurch ein Teil der Base verflüchtigt. Das salzsaure Salz fällt in weissen Schuppen aus. Tritt keine Fällung mehr ein, so giesst man den Äther ab und bringt das Salz auf Thonplatten in den Exsiccator, ohne denselben zu evacuieren, da das Salz im Vacuum flüchtig ist.

Zur Darstellung der freien Base aus dem salzsauren Salze wird dieses mit festem Ätzkali und einigen Tropfen Wasser in ein Destillationskölbchen gebracht, welches fest mit einem trockenen Kühler verbunden ist, an dessen

Ausfluss ein der Menge des zu erhaltenden Amins entsprechend grosser Destillationskolben gutschliessend angebracht ist. Am Ausflussschenkel dieses Kolbens wird ein Chlorcalciumrohr befestigt.

Beim Anwärmen beginnt die Reaktion sofort ziemlich heftig und das zwischen etwa 60 und 80° C. übergehende Destillat stellt das freie Amin dar. Nach vollendeter Destillation behandelt man zur völligen Entfernung des Wassers unter guter Kühlung mit metall. Natrium und destilliert, wenn keine Wasserstoffentwicklung mehr stattfindet die Base über dem noch vorhandenen Natrium nochmals bei Anwendung aller Vorsichtsmassregeln gegen Zutritt feuchter Luft. Die wasserfreie Base destilliert bei 62—64° über.

Methylpropylamin ist eine farblose leicht bewegliche Flüssigkeit von stark ammoniakalischem, etwas fischartigem Geruch, hat das spezifische Gewicht 0,7204 bei 17° C. und siedet bei 62—64° C.

Es ist sehr hygroskopisch und muss daher am besten über Natrium aufbewahrt werden. Bei gewöhnlicher Temperatur ist es flüchtig und brennt angezündet mit leuchtender Flamme. Im Sauerstoffstrom erhitzt, treten Erscheinungen auf, welche denen elektrischer Entladungen gleichen, indem unter Knall blaue Funken von der Substanz aus nach der Eintrittsstelle des Sauerstoffstromes durch's Rohr schlagen. Manchmal brennt es dabei auch weiter und an der Einmündungsstelle des Sauerstoffstromes tritt dann eine kleine blaue, ruhig brennende Flamme auf. Die Verbrennungen zum Zwecke der Analyse dürfen daher nur im Luftstrom ausgeführt werden.

Da das Amin einerseits sehr flüchtig ist und andererseits leicht Wasser anzieht, ist es schwer, gut stimmende Analysenresultate zu erzielen.

Analyse:

I.

0,1884 g gaben mit Kupferoxyd im Luftstrom verbrannt 0,4504 g CO_2 und 0,2634 g H_2O, entsprechend 0,1228 g C und 0,02926 g H.

II.

0,3272 g gaben mit Chromsäure nach Messinger verbrannt 0,7845 g CO_2, entsprechend 0,21395 g C.

0,1436 g gaben mit Kupferoxyd verbrannt 23,1 ccm Stickstoff bei 760 mm Barometerstand und 10° C.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
C 65,75 %	65,18 %	65,39 %
H 15,07 %	15,53 %	
N 19,18 %.	19,26 %.	

Das salzsaure Salz.

$NH.CH_3.C_3H_7.HCl$.

Das salzsaure Salz bildet sich als einfaches Additionsprodukt von Salzsäure und Methylpropylamin. Es krystallisiert in weissen Schuppen, ist äusserst hygroskopisch und fällt daher krystallinisch nur dann aus, wenn man trockenes Salzsäuregas in das wasserfreie Amin oder besser in dessen ätherische Lösung leitet. Im Vakuum ist es unzersetzt flüchtig, an der Luft zerfliesst es sehr schnell. Es vermag leicht Doppelsalze zu bilden, von denen dargestellt wurden:

Das Platindoppelsalz.

$(NH.CH_3.C_3H_7.HCl)_2PtCl_4$.

Dieses fällt aus konzentrierten Lösungen sofort in gelben Nädelchen aus, aus verdünnten Lösungen krystallisiert es nach längerer Zeit in stärkeren rotgefärbten Nadeln.

Das Platindoppelsalz ist leicht löslich in Wasser und heissem Alkohol, einmal gelöst fällt es beim Erkalten nicht wieder aus, doch wird es durch Äther in feinen hellgelben Nadeln wieder abgeschieden. Es schmilzt bei 200° C. unter Zersetzung.

Die Platinbestimmung ergab:

Berechnet:	Gefunden:
Pt 35,01 %.	35,01 %.

Das Golddoppelsalz.

$NH.CH_3.C_3H_7HAuCl_4$.

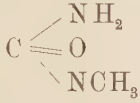
Dieses Salz ist schwer zu erhalten, da das Amin das Goldchlorid fast immer reduziert. Beim ersten Versuch, es darzustellen, gelang es; und zwar krystallisierte es aus verdünnter Lösung nach längerem Stehen in langen gelben Nadeln, doch erhielt ich nur soviel, dass ich eine Goldbestimmung machen konnte.

Die Goldbestimmung ergab:

Berechnet:	Gefunden:
Au 47,68 %.	47,40 %.

Alle weiteren Versuche, mehr davon darzustellen, hatten das Resultat, dass das Goldsalz reduziert wurde, obwohl ich verdünnte, wie konzentrierte alkoholische wie ätheralkoholische Lösungen anwandte.

Methylpropylharnstoff.



Versetzt man die Lösung des salzsauren Salzes mit etwas verdünnter Salzsäure und dann mit einer Lösung von Kaliumcyanat, so tritt lebhafte Reaktion ein und beim Abkühlen krystallisiert der Harnstoff in farblosen Schuppen aus.

Um ihn von Chlorkalium und Kaliumcyanat zu trennen, löst man ihn in heissem Benzol und filtriert noch heiss. Beim Erkalten krystallisiert der Harnstoff wieder aus.

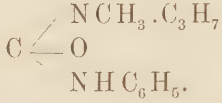
Methylpropylharnstoff ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, heissem Benzol und Chloroform, schwer löslich in Äther und Ligroïn und schmilzt bei 95 ° C.

Die Stickstoffbestimmung ergab:

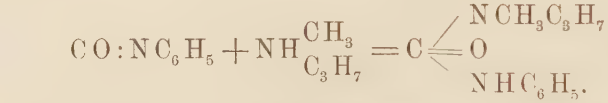
0,1102 g gaben 22,2 ccm Stickstoff bei 763 mm Barometerstand und 10 ° C.

Berechnet:	Gefunden:
N 24,14 %.	24,22 %.

Methylpropylphenyl-Harnstoff.



Lässt man Phenylcyanat auf das freie Amin einwirken, so bildet sich glatt der Methylpropylphenyl-Harnstoff unter lebhafter Erwärmung. Nach kurzer Zeit wird die Masse krystallinisch. Beim Umkrystallisieren aus verdünntem heissen Alkohol scheiden sich beim Erkalten feine weisse Nadeln ab.



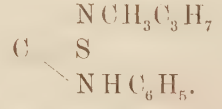
Methylpropylphenyl-Harnstoff ist sehr leicht löslich in Äther, leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser und verdünntem Alkohol und schmilzt bei 89° C.

Analyse:

0,1964 g gaben 0,4941 g CO_2 und 0,1512 g H_2O;
entsprechend 0,13475 g C und 0,0168 g H.
0,1674 g gaben 21,6 ccm Stickstoff bei 733 mm Barometerstand und 15° C.

Berechnet:		Gefunden:
C	68,75 %	68,61 %
H	8,33 %	8,55 %
N	14,59 %.	14,57 %.

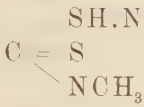
Methylpropylphenylsulfo-Harnstoff.



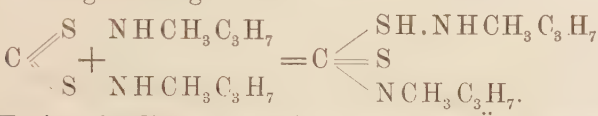
Lässt man Phenylsenföl auf die freie Base einwirken, so bildet sich unter lebhafter Reaktion Methylpropylphenylsulfo-Harnstoff, ein gelb gefärbtes dickes Öl, welches selbst in der Winterkälte nicht fest wird.

Methylpropylphenylsulfo-Harnstoff ist löslich in Äther und Alkohol, unlöslich in Wasser.

Methylpropyldithiocarbaminsaures Methylpropylamin.



Versetzt man Methylpropylamin mit frisch destilliertem Schwefelkohlenstoff, so tritt lebhafte Reaktion ein, und es bildet sich glatt obiges Salz.



Es ist ein dickes, gelblich gefärbtes Öl, welches in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln löslich und daher nicht zu reinigen ist.

Nitrosomethylpropylamin.

Zur Darstellung dieses Nitrosamins löst man das salzsaure Methylpropylamin in ziemlich viel Wasser, säuert mit Schwefelsäure an und setzt unter Umschütteln einen Überschuss von Natriumnitritlösung portionsweise zu. Das Nitrosamin scheidet sich dabei als gelbes Öl ab. Hierauf destilliert man, wobei das Nitrosamin mit den Wasserdämpfen übergeht. Aus dem Destillat wird das Nitrosamin vermittelst trockenen Kaliumkarbonats abgeschieden. Man hebt ab, trocknet über Kaliumkarbonat und destilliert. Bei 175—176° C. geht eine gelbgefärbte Flüssigkeit von eigenartigem an Kampher erinnernden Geruch über, welche der Formel: $NCH_3C_3H_7NO$ entspricht.

Analyse:

I.

0,3539 g gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,5952 g CO_2 und 0,3131 g H_2O; entsprechend 0,16233 g C und 0,0348 g H.

II.

0,4364 g gaben nach Messinger verbrannt 0,7536 g CO_2; entsprechend 0,20553 g C.

0,1186 g gaben mit Kupferoxyd verbrannt 27,8 ccm Stickstoff bei 775 mm Barometerstand und 16° C.

Berechnet:		Gefunden:	
		I.	II.
C	47,06 %	45,87 %	47,09 %
H	9,80 %	9,83 %	
N	27,45 %.	27,65 %.	

Das Nitrosamin zeigt die Liebermann'sche Nitrosoreaktion sehr schön, besonders bei Anwendung von wenig Schwefelsäure und nachheriger starker Verdünnung. Bei Anwendung von viel Schwefelsäure tritt schon beim Erwärmen mit dieser eine intensive Blaufärbung ein und bei Zugabe der Natronlauge wird die Flüssigkeit schmutzig grün, nachdem die vorherige blaue Farbe beim Verdünnen in rot übergegangen war.

II. Methylisobutylamin und Derivate desselben.

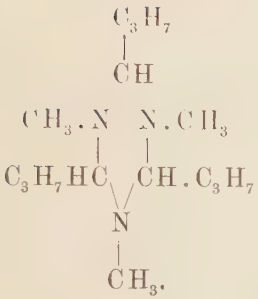
Methylisobutylamin stellte ich dar, indem ich Isobutylaldehyd auf Methylamin einwirken liess und das Reaktionsprodukt nach der Ladenburg'schen Methode[1] reduzierte.

Lässt man Isobutylaldehyd auf Methylamin (33 %ige Lösung) unter Kühlung einwirken, so entsteht unter Wasserabspaltung eine sogen. Schiff'sche Base, welche bei 65—70° überdestilliert

$$C_4H_9C\overset{H}{\underset{O}{}} + N\overset{CH_3}{\underset{H_2}{}} = C_3H_7C\overset{H}{\underset{NCH_3}{}} + H_2O$$

und nebenbei in geringer Menge ein etwa bei 200° siedendes Produkt, vielleicht eine der obigen polymere Verbindung:

[1] Ann. 247. 51.



Erwärmt man aber das Gemisch noch auf dem Wasserbade, so bildet sich ziemlich viel von dem höher siedenden Produkt.

Die einfache Base ist in kaltem Wasser löslich, unlöslich in Wasser über 39° C.

Beide Basen zersetzen sich selbst mit verdünnten Säuren bei längerem Stehen oder beim Erwärmen und zerfallen dabei in ihre Komponenten. Bei der Reduktion geben beide das gleiche Produkt, nämlich Methylisobutylamin.

Bei der Darstellung verfuhr ich folgendermassen:

In 30 g Methylamin (33%ige Lösung) trug ich nach und nach unter Kühlung 23 g Isobutylaldehyd ein und liess das Gemisch noch etwa ½ Stunde stehen. Ich versetzte es darauf mit Natronlauge, wobei sich die Base abschied, die nach dem Abheben und Trocknen über festem Ätzkali sofort der Reduction unterworfen wurde. Die erzielte Ausbeute war befriedigend (80% der theoretischen).

Die Reduktion darf nicht mit zu grossen Mengen ausgeführt werden, da sonst die Ausbeuten zu gering werden. Am besten nimmt man 20 g der intermediären Base, löst sie in 200 g absolutem Alkohol, erhitzt am Rückflusskühler zum Sieden und trägt nach und nach etwa 35 g metallisches Natrium ein. Bei Abscheidung von Natriumalkoholat muss noch Alkohol zugegeben werden. Ist alles Natrium eingetragen und gelöst, was etwa 4—5 Stunden

dauert, so lässt man erkalten und löst den festen Kuchen in viel Wasser. Die wässrige Lösung wird nun auf freier Flamme in einer grossen Blechflasche erhitzt und das Destillat unter guter Kühlung in konzentrierter Salzsäure aufgefangen. Ist aller Alkohol und mit ihm das sekundäre Amin übergegangen, so dampft man das Destillat zur Trockene ein und destilliert dann das unreine salzsaure Salz über festem Ätzkali, wie bei der Propylverbindung. Dieses Destillat wird sodann über metallischem Natrium getrocknet und nochmals destilliert.

Ich erhielt von 20 g des Zwischenproduktes 11,7 g Methylisobutylamin, also 57 % der theoretischen Ausbeute; auf das angewandte Methylamin berechnet, betrug die Ausbeute 45,6 %.

Methylisobutylamin ist eine farblose leicht bewegliche Flüssigkeit von ammoniakalischem etwas fischartigem Geruch, hat das spezifische Gewicht 0,7222 bei 18° C. und siedet bei 76—78° C. Es ist sehr hygroskopisch und muss daher über Natrium aufbewahrt werden. Bei gewöhnlicher Temperatur ist es flüchtig und brennt angezündet mit leuchtender Flamme.

Die Analysen waren auch hier wegen der grossen Flüchtigkeit des Amins ausserordentlich schwer auszuführen, und ich habe deshalb, wie folgt, verfahren.

Das Kügelchen, welches die Substanz enthält, muss einen langen ziemlich engen Hals haben. Vor dem Einschieben ins Rohr erhitzt man schon das der Substanzlage entgegengesetzte Ende des Kupferoxydes zur Rotglut, wobei aber der andere Teil des Rohres kalt bleiben muss. Bei der Stickstoffbestimmung muss man während dieser Zeit schon die Luft durch Kohlensäure verdrängt, bei Kohlenstoffbestimmungen Luft durchgeleitet haben. Ist Rotglut erreicht, bricht man den Hals des Kügelchens ab und schiebt es mit einer oxydierten Kupferspirale in's Rohr. Bei Kohlen- und Wasserstoffbestimmungen zündet man gleich eine Flamme dahinter an, bei Stickstoffbestimmungen erst

dann, wenn die frisch eingetretene Luft wieder verdrängt ist. Ist die hintere Flamme einmal angezündet, so hat man nur für möglichst langsame Zunahme der Erwärmung zu sorgen und wird dann eine gleichmässige, langsame Verbrennung erzielen.

Meine Analysenresultate waren:

0,1130 g gaben: 15,8 ccm Stickstoff bei 758 mm Barometerstand und 18° C.

0.1202 g gaben im Luftstrom verbrannt 0,3023 g CO_2 und 0,1648 g H_2O; entsprechend 0,0825 g C und 0,01831 g H.

Berechnet:		Gefunden:
C	68,96 %	68,59 %
H	14,95 %	15,23 %
N	16,09 %.	16,11 %.

Das salzsaure Salz.

$NHCH_3C_4H_9HCl$.

Das salzsaure Salz erhält man, wenn man gasförmige Salzsäure in das Amin, oder besser in eine ätherische Lösung desselben leitet. Es ist nicht so hygroskopisch, wie die Propylverbindung, welche fast momentan an der Luft zerfliesst, sondern hält sich wenigstens so lange, dass man es abwägen kann. Aus diesem Grunde war es mir hier auch möglich, eine Chlorbestimmung zu machen und den Schmelzpunkt zu bestimmen, wobei ich allerdings bemerken muss, dass ich letzteren wegen des immerhin doch feuchten Zustandes des Salzes wohl etwas zu niedrig gefunden habe. Das salzsaure Salz krystallisiert in weissen Schuppen, ist löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform und heissem Benzol, unlöslich in Äther und schmilzt bei 177—179° C.

Die Chlorbestimmung vermittelst Titration ergab:

Berechnet:		Gefunden:
Cl	28,74 %.	28,71 %.

Das Platindoppelsalz.

$(NHCH_3C_4H_9HCl)_2PtCl_4$.

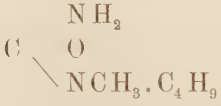
Versetzt man eine wässrige Lösung des salzsauren Salzes mit Platinchloridlösung, so krystallisiert nach längerer Zeit das Platindoppelsalz in starken roten Prismen aus. Löst man diese in heissem Alkohol und versetzt die Lösung nach dem Erkalten mit Äther, so fällt das Salz in feinen gelben Nädelchen aus, welche bei 192° schmelzen.

Das Platindoppelsalz ist leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, unlöslich in Äther.

Die Platinbestimmung ergab:

Berechnet:	Gefunden:
Pt 33,33%	33,14%

Methylisobutylharnstoff.



Versetzt man die neutrale Lösung des salzsauren Salzes mit einer Lösung von Kaliumcyanat und erwärmt langsam bis zum Sieden, so scheidet sich bei genügender Konzentration der Harnstoff in perlmutterglänzenden Schuppen aus. Giebt man jedoch zur Lösung des salzsauren Salzes etwas verdünnte Salzsäure, so tritt lebhafte Reaktion ein und der Harnstoff scheidet sich sofort aus.

Zur Reinigung krystallisiert man ihn aus heissem Benzol um.

Der Methylisobutylharnstoff ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und heissem Benzol, schwer löslich in Ligroin und Äther, er schmilzt bei 145—146° C.

Dieser Harnstoff ist für die Reindarstellung des Hydrazins von Wichtigkeit, weil er sich durch seine leichtere Löslichkeit in Wasser vom Hydrazinharnstoff unterscheidet und eine Trennung beider daher ermöglicht wird.

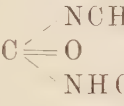
Analyse:

0,1074 g gaben 0,2163 g CO_2 und 0,1056 g H_2O; entsprechend 0,0590 g C und 0,0117 g H.

0,1230 g gaben 23 ccm Stickstoff bei 764 mm Barometerstand und 18° C.

Berechnet:	Gefunden:
C 55,38 %	54,93 %
H 10,77 %	10,89 %
N 21,54 %.	21,72 %.

Methylisobutylphenyl-Harnstoff.



Durch Einwirkung von Phenylcyanat auf die freie Base bildet sich unter lebhafter Reaktion glatt der Methylisobutylphenyl-Harnstoff und die Masse wird sofort fest, während es bei der Propylverbindung einige Zeit dauerte, bis Krystallisation eintrat. Zum Umkrystallisieren nimmt man verdünnten heissen Alkohol.

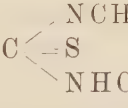
Methylisobuthylphenyl-Harnstoff krystallisiert in weissen Nadeln, ist löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser und verdünntem Alkohol, und schmilzt bei 124—125° C.

Die Stickstoffbestimmung ergab:

0,1386 g gaben 16,9 ccm Stickstoff bei 761 mm Barometerstand und 21° C.

Berechnet:	Gefunden:
N 13,59 %.	13,89 %.

Methylisobutylphenylsulfo-Harnstoff.



Versetzt man die freie Base mit Phenylsenföl, so bildet sich dieser Harnstoff, der nach wenigen Augen-

blicken, wenn man das Gemisch mit dem Glasstabe kratzt, krystallinisch wird, während die analoge Propylverbindung auch in der Winterkälte nicht fest wurde. Zur Reinigung krystallisiert man ihn am besten aus verdünntem heissen Alkohol um. Methylisobutylphenylsulfo-Harnstoff krystallisiert in weissen Blättchen, schmilzt bei 92° C., ist leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser; in heissem Wasser bildet er ein gelbes Öl, welches beim Erkalten wieder krystallinisch wird.

Analyse:

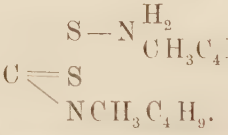
0,1428 g gaben mit Bleichromat verbrannt 0,3401 g CO_2 und 0,1046 g H_2O; entsprechend 0,0928 g C und 0,0116 g H.

0,1552 g gaben mit Bleichromat verbrannt 17.3 ccm Stickstoff bei 762 mm Barometerstand und 19° C.

0,1881 g gaben 0,1968 g $BaSO_4$; entsprechend 0,02703 g S.

Berechnet:	Gefunden:
C 64,87 %	64,99 %
H 8,11 %	8,12 %
N 12,61 %	12,85 %
S 14,41 %.	14,37 %.

Methylisobutyldithiocarbaminsaures Methylisobutylamin.



Versetzt man Methylisobutylamin mit frisch destilliertem Schwefelkohlenstoff, so tritt lebhafte Reaktion ein, doch wird das Reaktionsprodukt nicht sofort fest. Nachdem es längere Zeit im Kältegemisch gestanden und öfters mit einem Glasstabe gekratzt worden war, erstarrte es plötzlich zu einer festen Krystallmasse, welche sich beim Erwärmen auf gewöhnliche Temperatur leicht wieder löste. Nach längerem Stehen im Vakuum krystallisierte die Substanz ebenfalls aus und blieb dann beständig.

Die analoge Propylverbindung wurde auch in der Winterkälte nicht fest.

Methylisobutyldithiocarbaminsaures Methylisobutylamin krystallisiert in gelblichen Nadeln, ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln löslich und schmilzt bei 52° C.

Da das Salz schwer umzukrystallisieren ist, habe ich es nicht ganz rein erhalten.

Die Schwefelbestimmung ergab:

0,0971 g gaben 0,1885 g $BaSO_4$; entsprechend 0,0258 g S.

Berechnet:	Gefunden:
S 25,60 %.	26,56 %.

Nitrosometylisobutylamin.

$$N<\begin{matrix}CH_3\,C_4H_9\\NO.\end{matrix}$$

Bei der Darstellung dieses Nitrosamins verfuhr ich genau in derselben Weise wie bei der Propylverbindung und erhielt eine bei 186—188° siedende gelbgefärbte Flüssigkeit, welche obiger Zusammensetzung entspricht.

Analyse:

0,1229 g gaben 0,2322 g CO_2 und 0,1148 g H_2O; entsprechend 0,0633 g C und 0,0127 g H.

0,0818 g gaben 17,6 ccm Stickstoff bei 752 mm Barometerstand und 18° C.

Berechnet:	Gefunden:
C 51,72 %	51,51 %
H 10,34 %	10,33 %
N 24,14 %.	24,58 %.

Dieses Nitrosamin zeigt die Liebermann'sche Nitrosoreaktion unter den gleichen Bedingungen, wie die Propylverbindung.

Benzoylmethylisobutylamin.

$$C_6H_5C\begin{cases}O\\ NCH_3C_4H_9.\end{cases}$$

Versetzt man ein äquimolekulares Gemisch von Methylisobutylamin und Natriumhydroxyd tropfenweise unter Kühlung mit Benzoylchlorid,[1] so scheidet sich unter Abspaltung von Salzsäure, welche vom Natriumhydroxyd gebunden wird, Benzoylmethylisobutylamin als fast farbloses Öl ab.

Man zieht das Reaktionsprodukt mit Äther aus und schüttelt den ätherischen Auszug mit Natronlauge und dann mit verdünnter Schwefelsäure durch, um eventuell gebildete Benzoësäure oder unverändertes Amin zu beseitigen. Nach dem Abdunsten des Äthers hinterbleibt ein etwas gelblich gefärbtes Öl von aromatischem Geruch, welches bei 290—293° C. unzersetzt siedet.

Die Ausbeute ist beinahe quantitativ.

Die Stickstoffbestimmung ergab:

0,2320 g gaben 15,2 ccm Stick stoff bei 762 mm Barometerstand und 24° C.

Berechnet:	Gefunden:
N 7,33 %.	7,37 %.

III. Methylisoamylamin und Derivate desselben.

Bei der Darstellung dieses Amins verfuhr ich genau wie bei der Darstellung der Jsobutylverbindung, indem ich Isovaleraldehyd auf Methylamin einwirken liess und das Reaktionsprodukt der Reduktion unterwarf.

Das Zwischenprodukt ist bei dieser Verbindung auch in Wasser von gewöhnlicher Temperatur nicht mehr löslich, es scheidet sich daher sofort auch ohne Zugabe von

[1] Ber. 21. 2238.

Natronlauge ab, während bei der Isobutylverbindung die Abscheidung erst bei 39° C. erfolgte.

Ich erhielt von 30 g Methylamin (33 %) 15 g Methylisoamylamin, 46 % der theoretischen Ausbeute.

Methylisoamylamin ist eine farblose Flüssigkeit von stark ammoniakalischem Geruch, hat das spezifische Gewicht 0,7390 bei 22° C. und siedet bei 108° C. Es ist sehr hygroskopisch, bei gewöhnlicher Temperatur flüchtig und brennt angezündet mit leuchtender Flamme. Kommt es im Dampfzustande mit Sauerstoff in Berührung, so tritt heftige Explosion ein.

Die Analysen führte ich ebenso aus, wie ich bei der Isobutylverbindung angegeben habe, und erhielt folgende Resultate:

0,1356 g gaben im Luftstrom verbrannt 0,3532 g CO_2 und 0,1820 g H_2O; entsprechend 0,0963 g C und 0,0202 g H.
0,1976 g gaben verbrannt 24,9 ccm Stickstoff bei 761 mm Barometerstand und 22° C.

Berechnet:	Gefunden:
C 71,29 %	71,02 %
H 14,85 %	14,89 %
N 13,86 %	14,29 %

Das salzsaure Salz.

$NHCH_3C_5H_{11}HCl$.

Das salzsaure Salz erhielt ich, indem ich gasförmige Salzsäure auf das Amin leitete, wobei sich dasselbe sofort unter Erwärmung in weissen Krystallen abschied.

Das salzsaure Methylisoamylamin ist sehr leicht löslich in Wasser, aber nicht mehr hygroskopisch; es ist ferner löslich in Alkohol, heissem Benzol und Chloroform, unlöslich in Äther und kaltem Benzol, und schmilzt bei 177° C.

Die Chlorbestimmung vermittelst Titration ergab:

Berechnet:	Gefunden:
Cl 25,82 %.	25,79 %.

Das Platindoppelsalz.

$(NHCH_3C_5H_{11}HCl)_2PtCl_4$.

Versetzt man eine konzentrierte Lösung des salzsauren Salzes mit Platinchloridlösung, so fällt das Platindoppelsalz sofort in gelb gefärbten Nädelchen aus. Zum Umkrystallisieren löst man es in Alkohol und fällt mit Äther aus.

Das Platindoppelsalz krystallisiert in gelb bis rot gefärbten Nadeln, ist leicht löslich in Wasser und heissem Alkohol, unlöslich in Äther und schmilzt bei 196° C.

Die Platinbestimmung ergab:

Berechnet:	Gefunden:
Pt 31,81 %.	31,77 %.

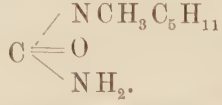
Das Golddoppelsalz.

$NHCH_3C_5H_{11}HClAuCl_3$.

Versetzt man eine Lösung des salzsauren Salzes mit Goldchloridlösung, so bildet sich das Golddoppelsalz, das sich ölig abscheidet. Beim Eindunsten blieben gelb gefärbte nadelförmige Krystalle zurück, welches mit Wasser wieder ein gelbes, in Äther lösliches Öl bildeten.

Nach dem Verdunsten des Äthers war fast alles zu metallischem Gold reduziert, wie bei der Propylverbindung.

Methylisoamyl-Harnstoff.



Versetzt man die neutrale Lösung des salzsauren Salzes mit einer Lösung von Kaliumcyanat und erwärmt bis zum Sieden, so scheidet sich beim Erkalten bei genügender Konzentration der Harnstoff in weissen Blättchen ab. Man krystallisiert ihn aus heissem Benzol um, indem

man die heisse Lösung mit Ligroïn versetzt, wobei sich der Harnstoff sofort wieder abscheidet.

Methylisoamyl-Harnstoff krystallisiert in feinen flimmernden Blättchen, ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und heissem Benzol, schwer löslich in Äther und Ligroïn und schmilzt bei 122° C.

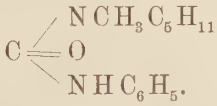
Analyse:

0,1083 g gaben 19,4 ccm Stickstoff bei 758 mm Barometerstand und 29° C,

0,1246 g gaben 0.2660 g CO_2 und 0,1251 g H_2O; entsprechend 0,0725 g C und 0,0140 g H.

Berechnet:	Gefunden:
C 58,33 %	58,18 %
H 11,11 %	11,24 %
N 19,44 %.	19,50 %.

Methylisoamylphenyl-Harnstoff.



Versetzt man die freie Base mit Phenylcyanat, so tritt lebhafte Reaktion ein und die ganze Masse erstarrt krystallinisch. Zur Reinigung krystallisiert man aus verdünntem heissem Alkohol um. Beim Erkalten krystallisiert der Methylisoamylphenyl-Harnstoff in weissen Nadeln aus, welche bei 100° C. schmelzen.

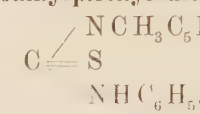
Dieser Harnstoff ist löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

Die Stickstoffbestimmung ergab:

0,1273 g gaben 14,5 ccm Stickstoff bei 763,5 mm Barometerstand und 23° C.

Berechnet:	Gefunden:
N 12,73 %.	12,90 %.

Methylisoamylphenylsulfo-Harnstoff.



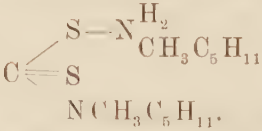
Versetzt man die freie Base mit Phenylsenföl, so bildet sich unter lebhafter Reaktion ein gelb gefärbtes Öl, welches jedoch nicht gleich erstarrt, wie bei der Isobutylverbindung, sondern erst nach tagelangem Stehen krystallinisch wird. Ich versuchte die nun einmal erstarrte Masse aus verdünntem heissen Alkohol umzukrystallisieren, doch wurde sie beim Erkalten nicht wieder fest, sondern bildete einen grossen Öltropfen, den ich nach dem Abheben des verdünnten Alkohols wieder stehen liess, wobei nach 24 Stunden die Krystallisation wieder eintrat. Methylisoamylphenylsulfo-Harnstoff ist leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser und schmilzt bai 43° C.

Die Schwefelbestimmung ergab:

0,1636 g gaben 0,1633 g $BaSO_4$; entsprechend 0,0224 g S.

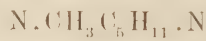
Berechnet:	Gefunden:
S 13,56 %.	13,69 %.

Methylisoamyldithiocarbaminsaures Methylisoamylamin.



Versetzt man Methylisoamylamin mit frisch destilliertem Schwefelkohlenstoff, so tritt lebhafte Reaktion ein und es bildet sich das dithiocarbaminsaure Salz als gelb gefärbtes Öl, welches in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln löslich ist.

Methylisoamylnitrosamin.



Dieses Nitrosamin stellte ich gleich aus dem rohen salzsauren Methylisoamylamin dar, indem ich dieses mit

Natriumnitrit behandelte und sonst genau so verfuhr, wie bei der Darstellung der Isobutylverbindung. Ich erhielt eine bei 206° C. siedende gelbgefärbte Flüssigkeit von eigenartigem Geruch, welche obiger Formel entspricht.

Die Stickstoffbestimmung ergab:

0.1517 g gaben 29,4 ccm Stickstoff bei 757 mm Barometerstand und 23° C.

Berechnet:	Gefunden:
N 21,54 %.	21,75 %.

Auch dieses Nitrosamin zeigte die Liebermann'sche Nitrosoreaktion unter den bei der Propylverbindung erwähnten Bedingungen.

Benzoylmethylisoamylamin.

$$C_6H_5.CO.N\begin{matrix}CH_3\\C_5H_{11}\end{matrix}$$

Bei der Darstellung dieser Verbindung verfuhr ich ebenso wie bei der Isobutylverbindung und erhielt eine bei 296—298° C. unzersetzt siedende etwas gelblich gefärbte Flüssigkeit von aromatischem Geruch.

Die Stickstoffbestimmung ergab:

0,2135 g gaben 13 ccm Stickstoff bei 758 mm Barometerstand und 23° C.

Berechnet:	Gefunden:
N 6,83 %.	6,84 %.

Tabelle der Siedepunkte und Schmelzpunkte der analogen Verbindungen der Propyl-, Isobutyl-, i-Amylreihe.

Amin	S.-P.	62—64°	76—78°	108°
Salzsaures Salz . . .	Sm.-P.	—	177—179°	177°
Platindoppelsalz . . .	„	200°	192°	196°
Harnstoff . .	„	95°	145—146°	122°
Phenylharnstoff . . .	„	89°	124—125°	100°
Phenylsulfoharnstoff .	„	ölig	92°	43°
Dithiokarbaminsaures Salz . . .	„	ölig	52°	ölig
Nitrosamin .	S.-P.	175—176°	186°	206°
Benzoylverbindung	„	—	290—293°	296—298°

Aus dieser Tabelle ergeben sich folgende Regelmässigkeiten:

Die Siedepunkte der sekundären Amine, welche Methyl enthalten, steigen mit jedem neuen Alkyl um 28° bei den normalen Verbindungen,[1] und um 31° bei den Isoverbindungen, wonach Isopropylmethylamin bei 46° sieden würde.

Bei den Nitrosaminen steigt der Siedepunkt um 24,5° bei den normalen und um 20° bei den Isoverbindungen, wonach Isopropylmethylnitrosamin bei 166° sieden würde.

Eine weitere Regelmässigkeit mit anderem Effekt zeigt sich in den Schmelzpunkten der Harnstoffe, Sulfoharnstoffe und dithiokarbaminsauren Salze. Man nimmt

[1] Ber. 29. R. 424.

durchweg von der Propylverbindung zur Isobutylverbindung eine Zunahme des Siedepunktes resp. den Eintritt eines höheren Aggregatzustandes wahr, und von der Isobutylverbindung zur i-Amylverbindung wieder eine Abnahme. Die Abnahme ist aber im Verhältnis zur Zunahme geringer, wie besonders aus dem Phenylsulfo-Harnstoff erhellt, bei welchem die Propylverbindung ölig ist, während die Isoamylverbindung eben noch krystallinisch wird. So sind auch die Differenzen der Schmelzpunkte aller dieser Verbindungen zwischen der Propyl- und Isobutylreihe grösser, als zwischen der Isobutylreihe und Isoamylreihe, und würden noch bedeutender sein, wenn die Isopropylverbindungen vorliegen würden.

Was die Schmelzpunkte der salzsauren Salze anbetrifft, so bin ich, wie schon erwähnt, bei der Isobutylverbindung nicht im Stande, für die Richtigkeit einzustehen, und die Schmelzpunkte der Platindoppelsalze mögen wohl auch verschieden beobachtet werden, da sie sehr nahe an einander liegen und die Salze vielfach beim Erhitzen Zersetzung erleiden.

Anschliessend an die Darstellung der gemischten sek. Amine versuchte ich die zugehörigen Hydrazine darzustellen, indem ich grössere Mengen der Nitrosamine mit Zinkstaub und Essigsäure nach der Methode von Fischer[1] reduzierte und die Reaktionsprodukte auch sonst nach Fischer weiter behandelte.

Mag es nun an der leichteren Reduzierbarkeit der gemischten Hydrazine liegen, oder an der Reduktionsmethode selbst, ich gelangte jedenfalls nur bei einem Versuche mit 15 g Methylisobutylnitrosamin bei Anwendung von 150 g Wasser, 75 g Zinkstaub und 75 g Essigsäure von 50 % bei Vermeidung jeglicher Erwärmung zu

[1] Ann. 199. 308.

einer Ausbeute von 1½ g des zur Reindarstellung erforderlichen reinen Hydrazinharnstoffes, während unter den gleichen Bedingungen die Isoamylverbindung nur Aminharnstoff lieferte.

Bei einem anderen Versuche verwandte ich auf 15 g Methylisoamylnitrosamin nur 40 g Zinkstaub, 200 g Wasser und 75 g Essigsäure. Hierbei erhielt ich eine geringe Ausbeute einer in Wasser etwas schwerer löslichen Substanz als Hydrazin-Harnstoff, während unter diesen Bedingungen die Butylverbindung wieder völlig zu Amin reduziert wurde.

Nach wochenlanger Arbeit war ich somit bei Verarbeitung von 50 g Isobutylmethylnitrosamin und 30 g Isoamylmethylnitrosamin nur bis zu einer minimalen Ausbeute eines Derivates des Hydrazins gelangt, worauf ich auf die weitere Darstellung verzichtete.

Der von mir dargestellte Isobutylmethylhydrazin-Harnstoff krystallisiert in weissen Nadeln, welche in Wasser, Alkohol und Ligroïn löslich sind und bei 99° schmelzen. Die Trennung von dem gleichzeitig entstandenen Aminharnstoff gelingt durch häufig wiederholte fraktionierte Krystallisation aus Ligroïn.

Die Stickstoffbestimmung ergab:

$$HN.N:CH_3C_4H_9$$
$$CO$$
$$NH_2$$

berechnet für $C_6H_{13}ON_3$

0,0966 g gaben mit Kupferoxyd verbrannt 24,6 ccm Stickstoff bei 763 mm Barometerstand und 23° C.

Berechnet:	Gefunden:
N 28,96 %.	28,82 %.

Den Isoamylmethylhydrazin-Harnstoff habe ich überhaupt nicht ganz rein erhalten können, da die Löslichkeit desselben in Wasser sowohl, wie in Ligroin sich zu wenig von der des zugehörigen Aminharnstoffes unterscheidet.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Landes-Universität zu Rostock angefertigt.

Es ist mir eine willkommene Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. A. Michaelis und Herrn Dr. R. Stoermer auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen für die freundliche Unterstützung, welche mir während meiner Arbeit zu Teil wurde.

Victor Freiherr von Lepel.